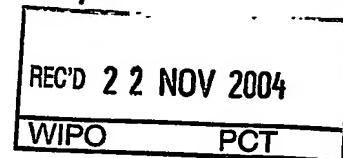


EPO/11986



## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

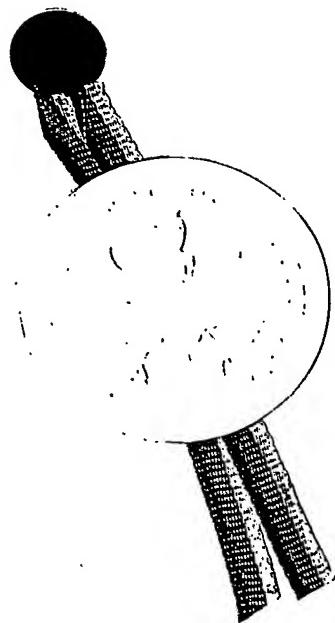
Aktenzeichen: 103 50 419.2  
Anmeldetag: 28. Oktober 2003  
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE  
Bezeichnung: Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt  
IPC: C 09 C, C 09 B, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Wallner



**Patentansprüche**

1. Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 µm, eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.
2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, die auf Aluminiumplättchen mit einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55 basieren.
3. Glanzpigmente nach Anspruch 1, die auf Aluminiumplättchen mit einer mittleren Plättchengröße von 13 bis 25 µm, einer mittleren Plättchendicke von 350 bis 550 nm und einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55 basieren.
4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 18 bis 25 nm aufweisen.
5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 30 bis 40 nm aufweisen.
6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die eine Eisenoxidbeschichtung mit einer geometrischen Schichtdicke von 110 bis 140 nm aufweisen.
7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, die zusätzlich eine korrosionshemmende, auf oxidischen Chrom-, Molybdän-, Phosphor-, Silicium-, Zirkon- und/oder Aluminiumverbindungen basierende Beschichtung direkt auf den Aluminiumplättchen und/oder auf der Eisenoxidschicht aufweisen.
8. Verwendung von Glanzpigmenten nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.
9. Verwendung von Glanzpigmenten nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Einschicht-, Zweischicht- und Mehrschicht-Metallic-Lacken.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Glanzpigmente in Kombination mit anderen Pigmenten aus der Gruppe der Effektpigmente, Fluoreszenzfarbmittel, deckenden und transparenten Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente eingesetzt werden.

## Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 µm, eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.
- 10 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.
- 15 Unter Eisenoxid soll erfindungsgemäß insbesondere  $\alpha$ -Eisen(III)oxid verstanden werden. Es sollen jedoch auch Gemische von  $\alpha$ -Eisen(III)oxid mit untergeordneten Mengen an  $\gamma$ -Eisen(III)oxid und/oder Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) umfaßt werden.
- 20 Plättchenförmige eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente sind seit langem bekannt und beispielsweise in der EP-A-33 457 beschrieben. Sie gehören zur Klasse der Effektpigmente, die aufgrund ihrer besonderen koloristischen Eigenschaften breite Anwendung bei der Einfärbung von Lacken, Anstrich- und Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren sowie Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden haben.
- 25 Ihre besondere optische Wirkung erlangen die Effektpigmente durch die winkelselektive Reflexion von Licht an ihren plättchenförmigen, im Anwendungsmedium parallel ausgerichteten Teilchen. Dadurch ergeben sich je nach chemischem Aufbau der Pigmente winkelabhängig Hell/Dunkel-Effekte oder auch Farbwechsel, die als "Flop" bekannt sind.
- 30 Die eisenoxidbeschichteten Aluminiumpigmente erhalten ihr besonderes optisches Profil aus einer Kombination von Spiegelreflexion an der Grenzfläche des Aluminiumplättchens, einer selektiven Lichtabsorption in der Eisenoxidschicht und Lichtinterferenz an Ober- und Unterseite die Eisenoxidschicht.
- 35 Die Lichtinterferenz bewirkt einen Farbeindruck, der durch die Schichtdicke der Eisenoxidbeschichtung bestimmt wird. Die trockenen Pigmentpulver weisen daher an der Luft mit zunehmender Eisenoxidschichtdicke folgende Farbtöne auf, wobei zwischen
- 40 Interferenz 1. und 2. Ordnung unterschieden wird:
- Interferenzfarben 1. Ordnung: schwachgelb (10 nm), gold (21 nm), rötlichgold (28 nm) rot (35 nm), violett (44 nm), grauviolett (53 nm);

Interferenzfarben 2. Ordnung: graugelb (63 nm), graugold (75 nm), rötlichgold (88 nm), rotgold (104 nm), rot (122 nm).

- 5 Pigmente mit einer Eisenoxidschichtdicke von etwa 35 nm sind bemerkenswerterweise als Pulver zwar rot, im Anwendungsmedium, z.B. im Lack jedoch orange.

Die eisenoxidbeschichteten Aluminiumpigmente sind sehr brillant und zeigen hohes Deckvermögen, weshalb sie besonders häufig in Automobildecklacken zum Einsatz kommen. Als Basis für die dort üblicherweise verwendeten Pigmente dienen Aluminiumpfädchen mit mittleren Teilchengrößen von 8 bis 35 µm, vorzugsweise 13 bis 10 25 µm, und mittlere Teilchendicken von etwa 80 bis 200 nm, entsprechend einer spezifischen Oberfläche von 3 bis 8 m<sup>2</sup>/g (gemessen in Stickstoff nach BET) und Größen/Dicken-Verhältnissen ("aspect ratio") von 100 bis 175. Diese Pigmente zeigen im Lack einen hochchromatischen, sehr homogen und "glatt" wirkenden Metallspiegeleffekt.

Zunehmend werden jedoch Effektlackierungen gewünscht, die hohe Buntheit (Chromatik) und Farbbrillanz mit einem ausgeprägt glitzernden und funkelnden Eindruck verbinden. Insbesondere im direkten Sonnenlicht soll der Eindruck einer "lebendigen", sich mit dem Betrachtungswinkel verändernden Lackierung mit einer Vielzahl farbiger Glanzzentren erzeugt werden. Gleichzeitig sollen wichtige anwendungstechnische Eigenschaften, wie hohes Deckvermögen der eingesetzten Effektpigmente, Verarbeitbarkeit der Lacke in großen Lackierstraßen (Ringleitungsstabilität) und ein hohes Vermögen zur scharfen Abbildung von Spiegelbildern am fertig lackierten Gegenstand (DORI = distinctness of reflected image) erhalten bleiben.

Bekanntermaßen zeigen grobteilige Effektpigmente mit mittleren Teilchendurchmessern oberhalb von ca. 40 bis 50 µm im Lack zwar das gewünschte Glitzern und Funken, jedoch ist ihr Deckvermögen erheblich geringer, verstopfen sie oftmals die bei der Lackapplikation verwendeten Spritzdüsen, und schließlich ist auch die Abbildungsschärfe DORI der Lacke unbefriedigend, weshalb diese Pigmente nicht für die Anwendung geeignet sind.

- 35 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente zur Verfügung zu stellen, welche die gewünschten optischen Eigenschaften, insbesondere hochbrillante Farbtöne, Deckvermögen, Glitzer- und Funkeleffekte im Anwendungsmedium, zeigen

und gleichzeitig den anwendungstechnischen Anforderungen vor allem beim Einsatz in großen Lackierstraßen genügen.

Demgemäß wurden Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von  
5 Aluminiumplättchen gefunden, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Be-  
schichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30 µm, eine mittlere Plättchendicke  
von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.

Bevorzugt basieren die erfindungsgemäßen Glanzpigmente auf Aluminiumplättchen  
10 mit einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Glanzpigmente basieren auf Aluminiumplätt-  
chen mit einer mittleren Plättchengröße von 13 bis 25 µm, einer mittleren Plättchendi-  
cke von 350 bis 550 nm und einem Verhältnis von Größe zu Dicke von 25 bis 55.

15 Die mittlere Dicke der Aluminiumplättchen ist dabei leicht nach folgender Formel aus  
ihrer spezifischen Oberfläche nach BET zu berechnen:

$$S = [2000 \cdot (2 \cdot h + d)] / (d \cdot h \cdot p)$$

20 Dabei bedeuten:  
S: spezifische Oberfläche nach BET in m<sup>2</sup>/g  
h: mittlere Plättchendicke in nm  
d: mittlerer Plättchendurchmesser (mittlere Plättchengröße) in nm  
25 p: spezifisches Gewicht von Aluminium in g/cm<sup>3</sup>

Es war nicht vorherzusehen, daß die relativ feinteiligen erfindungsgemäßen Glanzpig-  
mente bei der Anwendung die gewünschten Glitzer- und Funkeleffekte zeigen würden,  
30 da nach der bisherigen Erfahrung nur grobteilige Glanzpigmente diese Effekte hervor-  
rufen vermochten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Glanzpigmente, bei denen die  
Aluminiumplättchen mit einer Eisenoxidbeschichtung der geometrischen/optischen  
Schichtdicke von 18 bis 25 nm, 30 bis 40 nm bzw. 110 bis 140 nm belegt sind. Diese  
35 Pigmente weisen bei der Anwendung z.B. im Lack besonders brillante Farbtöne, näm-  
lich ein besonders brillantes Gold, Orange bzw. Rot, auf.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können nach bekannten Verfahren hergestellt  
werden. Besonders vorteilhaft sind sie nach dem z.B. in der EP-A-33 457 beschriebe-  
40 nen CVD-Verfahren ("chemical vapor deposition") durch oxidative Zersetzung von Ei-  
sencarbonyl in der Gasphase in Gegenwart der fluidisierten Aluminiumplättchen erhält-

lich. Sie können jedoch auch naßchemisch durch Hydrolyse geeigneter Eisenverbindungen, z.B. anorganischer Salze, wie Eisennitrat, Eisensulfat und Eisenchlorid, oder, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Oxidation, anderer vor allem organischer Eisenverbindungen, wie Eisenacetat, Eisenformiat, Eisencitrat, Eisencarbonyl, Eisenacetylacetonat und Ferrocen, in Gegenwart der in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln suspendierten Aluminiumplättchen und gegebenenfalls anschließende Calcination hergestellt werden.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Glanzpigmente noch einer zusätzlichen Behandlung unterzogen werden, um sie insbesondere für die Anwendung in wässrigen Systemen, z.B. Wasserbasislacken, zu stabilisieren. Eine analoge Behandlung der Aluminiumplättchen selbst empfiehlt sich auch vor der naßchemischen Beschichtung mit Eisenoxid. Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können demgemäß zusätzlich eine korrosionshemmende Beschichtung direkt auf den Aluminiumplättchen und/oder als Außenschicht auf der Eisenoxidschicht aufweisen.

Eine Reihe von Stabilisierungsmaßnahmen ist hierfür bekannt, bei denen insbesondere oxidische Chrom-, Molybdän-, Phosphor-, Silicium-, Zirkon- und/oder Aluminiumverbindungen als korrosionshemmende Mittel eingesetzt werden. Beispielsweise genannt seien das Einwirken von Chromsäure/Chromaten oder Molybdänsäure/Molybdaten, das Überziehen mit zusätzlichen Schutzschichten, z.B. aus Siliciumdioxid/Siliciumoxidhydrat, Zirkondioxid/Zirkonoxidhydrat, Aluminiumoxid/Aluminiumoxidhydrat, Phosphiten und/oder Phosphaten, und die gemeinsame Applikation mit korrosionshemmenden Stoffen, wie organischen Nitroverbindungen und organischen und/oder anorganischen Verbindungen des drei- oder fünfwertigen Phosphors.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich hervorragend zur Einfärbung von Lacken, Anstrichmitteln, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Massen und Glasuren und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik. Sie zeichnen sich dabei durch hohe Buntheit, hohe Brillanz, hohen Glanz, hohe Abbildungsschärfe (DORI), hohes Deckvermögen und die gewünschten Glitzer- und Funkeleffekte aus und sind vorteilhaft verarbeitbar, vor allem können sie auch ohne Probleme in großen Lackierstraßen zum Einsatz kommen.

Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Glanzpigmente für die Einfärbung von Lacken, die lösungsmittelhaltig oder wasserbasierend sein können. Als besonders wichtiges Anwendungsmedium seien dabei Automobillocke genannt. Sie eignen sich insbesondere für Zweischicht-Metallic-Lackierungen, verleihen jedoch auch Einschicht- und Mehrschicht-Metallic-Lackierungen den gewünschten Glitzer- und Funkeleffekt.

## 5

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können für sich allein oder in Kombination mit anderen Pigmenten aus der Gruppe der Effektpigmente, der Fluoreszenzfarbmittel und der deckenden und transparenten Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente zum Einsatz kommen.

5

Besonders reizvoll ist die Kombination mit farbtongleichen Effektpigmenten nach dem Stand der Technik, die über die Wahl des Mischungsverhältnisses eine stufenlose Einstellung des Glitzer- und Funkeleffekts auf von nicht vorhanden bis ausgeprägt ermöglicht.

10

Als Beispiele für zu kombinierende herkömmliche Effektpigmente seien titandioxid- oder eisenoxidbeschichtete Glimmerpigmente (Perlglanzpigmente), titandioxid- oder eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente, titanoxid- oder eisenoxidbeschichtete Aluminiumoxidplättchen und unbeschichtete Aluminiumflakes genannt. Von besonderem Interesse sind Effektpigmente mit ausgeprägtem winkelabhängigen Farbwechsel, wie hologrammartige Pigmente, Pigmente auf Basis chiraler flüssigkristalliner Verbindungen und mehrschichtig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, die auf vollständig umhüllten Substratplättchen z.B. aus Aluminium, dotiertem Eisenoxid, Siliciumdioxid, synthetischen oder natürlichen Silikaten, wie Glimmer, oder Glas basieren können, wie mit

20

Siliciumdioxid und Eisenoxid beschichtete Aluminium- und Eisenoxidplättchen, Glimmerplättchen, die mit Titandioxid, Siliciumdioxid und einem Metall, mit Eisenoxid, Siliciumdioxid und einem Metall, mit Eisenoxid, Siliciumdioxid und Titandioxid, mit Titandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid, mit einem Metall, Siliciumdioxid und Titandioxid, mit einem Metall, Siliciumdioxid und Eisenoxid oder mit einem Metall, Siliciumdioxid und einem Metall beschichtet sind, oder aus Mehrschichtsystemen bestehen, die z.B. die Schichtfolgen Eisenoxid/Siliciumdioxid/Eisenoxid, Eisenoxid/Titandioxid/Eisenoxid, Titandioxid/Siliciumdioxid/Titandioxid, Chrom/Magnesiumfluorid/Aluminium/Magnesiumfluorid/Chrom oder Chrom/Magnesiumfluorid/Chrom aufweisen.

25

30 Beispiele

Beispiel 1

In einem zylinderförmigen Wirbelschichtreaktor aus Glas (Durchmesser 15 cm, Länge 35 80 cm), dessen unteres Ende mit einer Glasfritte und Wirbelgaseinleitung und dessen oberes Ende mit einem Deckel mit eingebauten Filterstrümpfen versehen war und ein um die Glaswand gewickeltes elektrisches Heizband aufwies, wurden 1,5 kg eines Aluminiumpulvers mit einer mittleren Plättchengröße von 18 µm und einer mittleren Plättchendicke von 430 nm durch einen Wirbelgasstrom von 1000 l/h Stickstoff fluidi-

## 6

siert. Nach Aufheizen des Reaktors auf 200°C wurde dem Wirbelstickstoff soviel Luft zugemischt, daß das Gasgemisch im Reaktor etwa 2,5 Vol.-% Sauerstoff enthielt. Über eine seitlich unmittelbar über der Fritte in den Reaktor eingesetzte Düse wurden dann 300 ml Eisenpentacarbonyl, das zuvor in einer beheizten Vorlage verdampft wurde, mittels eines Stickstoff-Trägergasstromes von 200 l/h kontinuierlich in 6 h in den Reaktor überführt und dort zu sich auf den Aluminiumplättchen abscheidendem Eisen(III)oxid zerstetzt.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit goldener Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante goldene Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 0,8 kg des Aluminiumpulvers unter Verwendung von 230 ml Eisenpentacarbonyl in 5 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante orange Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde das Aluminiumpulver unter Verwendung von 1665 ml Eisenpentacarbonyl in 35 h mit Eisenoxid beschichtet.

Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante rote Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

## Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg eines Aluminiumpulvers mit einer mittleren Plättchengröße von 22 µm und einer mittleren Plättchendicke

von 550 nm unter Verwendung von 25 ml Eisenpentacarbonyl in 5 h mit Eisenoxid beschichtet.

- Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit goldener Interferenzfarbe erhalten, das bei  
5 Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante goldene Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

#### Beispiel 5

- 10 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg des Aluminiumpulvers aus Beispiel 4 unter Verwendung von 330 ml Eisenpentacarbonyl in 7 h mit Eisenoxid beschichtet.

- 15 Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante orangefarbene Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

#### 20 Beispiel 6

- Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 1,5 kg des Aluminiumpulvers aus Beispiel 4 unter Verwendung von 1250 ml Eisenpentacarbonyl in 25 h mit Eisenoxid beschichtet.

- 25 Es wurde ein brillantes Pigmentpulver mit roter Interferenzfarbe erhalten, das bei Applikation in einem lösungsmittelhaltigen CAB-Lacksystem auf schwarz-weißem Karton eine brillante rote Farbe, ein gutes Deckvermögen und ein ausgeprägtes Glitzern und Funkeln aufwies.

Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt

Zusammenfassung

- 5 Glanzpigmente mit ausgeprägtem Glitzereffekt auf der Basis von Aluminiumplättchen, die mit Eisenoxid beschichtet sind und vor der Beschichtung eine mittlere Plättchengröße von 8 bis 30  $\mu\text{m}$ , eine mittlere Plättchendicke von 300 bis 600 nm und ein Verhältnis von Größe zu Dicke von 15 bis 70 aufweisen.